

25.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 18 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 1日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-205358
[ST. 10/C]: [JP2003-205358]

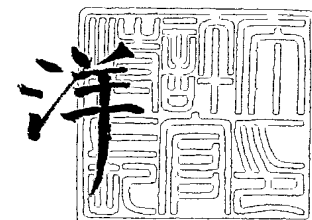
出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3058624

【書類名】 特許願

【整理番号】 26S02080-A

【提出日】 平成15年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J163/00
C09J161/14
H05K 3/28

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 山本 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 北村 友弘

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 鈴木 祥生

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いたカバーレイフィルム、接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム

【特許請求の範囲】

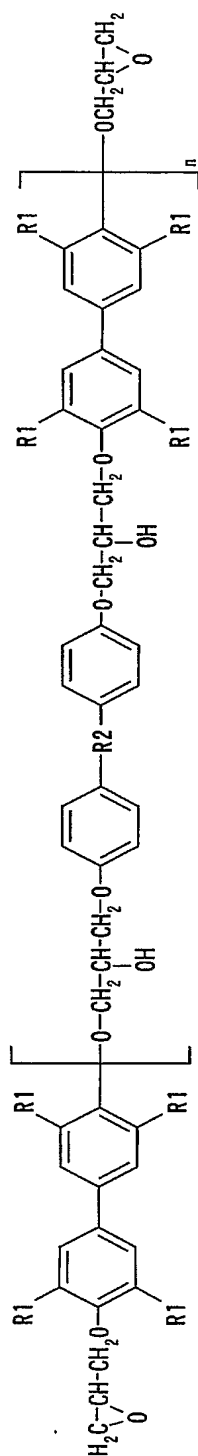
【請求項 1】 エポキシ樹脂、硬化剤、ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 2】 重量平均分子量が 5 0 0 0 0 以上のビスフェノール F 型フェノキシ樹脂を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 3】 エポキシ当量が 6 0 0 0 以上のビスフェノール F 型フェノキシ樹脂を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 4】 一般式（1）で表されるビスフェノール F 型フェノキシ樹脂を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【化 1】



(R_1 は水素又は CH_3 、 R_2 は C_6H_{10} 、 C_8H_8 、 $C_{10}H_8$ のいずれかを表す。
)

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物を接着剤層とし、少なくとも 1 層の有機絶縁性フィルムを有する半導体装置用接着剤シート。

【請求項 6】請求項 1～4 のいずれか記載の接着剤組成物を用いたことを特徴とするカバーレイフィルム。

【請求項 7】請求項 1～4 のいずれか記載の接着剤層を介してポリイミドフィルムと銅箔とを接着してなることを特徴とする銅張りポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いたカバーレイフィルム及び接着剤シート並びに銅張りポリイミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

FPC は一般にベースフィルム（ポリイミドフィルムやポリエチレンテレフタレートフィルムなど）の片面又は両面に接着剤層を介して銅箔を設けた銅張りポリイミドフィルム（CCL）にリソグラフィ技術などを適用してパターン回路が形成され、この上に保護層となるカバーレイフィルムが張り付けられた構成のものである。FPC は全体の厚みが約 $100\ \mu\text{m}$ 以下であるため柔軟性に富み、優れた屈曲性能を有しているため、軽薄短小化された種々の電子機器、例えばパソコン用のハードディスクドライブ（HDD）の可動部分の基板として用いられている。また HDD のさらなる小型化に伴って、家庭用 VTR の画像記録部やデジタルカメラのデータ記録部、又は車載カーナビゲーション用のデータ記録部等への応用も進みつつある。このような HDD 可動部分に用いられる FPC の要求性能は、金属銅箔部分と接着剤層間や接着剤層とフィルム間での高接着性や接着剤層の適度な弾性率により金属銅箔上の局所的な歪みを抑えること等が挙げられ、従来からエポキシ系接着剤が使用されることが多かった。

【0003】

ところが、近年電子機器内の使用部品及び素子、CPU の高性能化に伴って、

その発熱量が著しく増加し、機器内の平均温度も上昇する傾向にあり、例えば連続使用中のノートパソコンや車載用機器では 8 0 ℃以上に達することもある。その結果、これらの機器内に使用されている F P C 材料もこれまでは常温での使用を前提としているため、使用環境温度が 5 0 ～ 8 0 ℃まで上昇すると、接着剤の軟化現象が現れ、貯蔵弾性率が著しく低下し、F P C の各層の歪みによって屈曲特性等の性能が著しく低下する。

【 0 0 0 4 】

このような問題点の改善方法として、特定の弾性率を有する接着剤層により接着剤の軟化を抑え、高温環境下でも良好な屈曲特性が得られる高耐熱高屈曲 F P C 材料を提供する方法が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 9 8 2 4 3 号公報（第 4 7 ～ 4 8 段）

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

高温環境下で良好な屈曲特性を持たせるために、接着剤層の常温～ 1 0 0 ℃での弾性率を高くすると、常温での F P C 材料特性に悪影響を及ぼす傾向があった。すると接着剤層の靱性が損なわれ、F P C 材料における金属銅箔部分の接着力や半田耐熱性が低下したり、パターン回路形成後の銅張りポリイミドフィルム（C C L）の寸法変化率悪化やそりの問題が発生する等 F P C の柔軟性が損なわれる不具合が生じていた。すなわち本発明は、接着剤層の常温～ 1 0 0 ℃における高弾性率化、F P C 材料における金属銅箔部分の常温での接着力、半田耐熱性、柔軟性の低下抑制を目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物である。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明の接着剤層を構成する接着剤組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂を必須成分として含む。ここで使用されるエポキシ樹脂としては、エポキシ基を分子中に少なくとも2個以上含むものであれば特に限定されないが、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシノール、ジヒドロキナフタレン、ジシクロペンタジエンジフェノール等のジグリシジルエーテル、エポキシ化フェノールノボラック、エポキシ化クレゾールノボラック、エポキシ化トリスフェニロールメタン、エポキシ化テトラフェニロールエタン等の脂環式エポキシ樹脂、あるいはビフェノール型エポキシ樹脂あるいはノボラック型エポキシ樹脂とそれらすべての臭素化誘導体などが挙げられる。

【0009】

また、非ハロゲン難燃化を達成するためには、ハロゲンを含まないエポキシ樹脂、特に非臭素系エポキシ樹脂を選択することができ、例えば分子内にリンを含有するエポキシ樹脂等を使用することが出来る。その種類としては特に限定されるものではないが、例えば、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドやその誘導体と、1, 4-ベンゾキノン、1, 2-ベンゾキノン、トルキノン、1, 4-ナフトキノン等が反応して得られる化合物に、エポキシ樹脂を予め反応させたリン含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0010】

さらにエポキシ樹脂を含有した接着剤組成物の硬化後のガラス転移温度 (T_g) を高めるために、嵩高い置換基を有するエポキシ樹脂として、分子内にビフェニル、ナフタレン骨格などの芳香環、またはそれらの縮合多環骨格を有するビスフェノール系エポキシ樹脂等を用いてもよい。

【0011】

また、本発明に用いられる硬化剤は特に限定するものではない。例えば、芳香族ポリアミンである3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2

、2'-3, 3'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリアミノジフェニルスルホン等やフェノールノボラック樹脂などを更に用いても良い。また、硬化速度や接着剤膜の適度な柔軟性をコントロールするため、ジシアンジアミド、酸無水物系などの硬化剤を用いることもできる。また、弾性率が高い接着剤層の場合には、接着剤層の常温での貯蔵弾性率が高くなる傾向があり、FPC材料における金属銅箔部分の常温での接着力が低下したり、銅張りポリイミドフィルム(CCL)にパターン回路を形成することによってそりが発生するため、それらの問題を軽減するためには、接着性に優れ、柔軟構造を有するジシアンジアミドを用いることが好ましい。

【0012】

また、本発明で使用されるフェノキシ樹脂は、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂であり、その臭素化誘導体、またはフェノール水酸基などのエポキシ樹脂と反応する2つ以上の官能基を有する化合物と一般的なビスフェノールF型フェノキシ樹脂をあらかじめ反応させた誘導体などが好ましい。なお、本発明におけるフェノキシ樹脂は、ビスフェノールFとビスフェノールAとの共重合体フェノキシ樹脂とは異なるものである。

【0013】

一般にフェノキシ樹脂とエポキシ樹脂、硬化剤が混合せしめられた接着剤組成物は、フェノキシ樹脂の架橋反応によって形成される柔軟構造の直鎖状高分子鎖の架橋物と、エポキシ樹脂の硬化反応によって形成される剛直構造の三次元硬化物とが適当に絡み合い、一種の分子間相互網目構造を形成するため、FPC材料において高温環境下での良好な屈曲特性の具現化に有効である。しかしながら、FPC材の高温高屈曲特性の達成のため、弾性率を高くしても、FPC材接着剤層の接着力の低下を抑え、そりの低減を図るためには、ビスフェノールAとビスフェノールFの共重合タイプ、又はビスフェノールAタイプのフェノキシ樹脂では十分ではなく、ビスフェノールF型からなる単独重合体であるフェノキシ樹脂

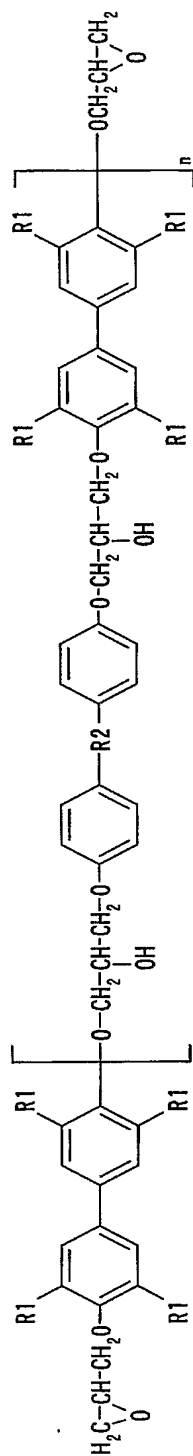
を用いることによって実用に供するレベルを達成することができる。すなわち、その他の構造のフェノキシ樹脂と比較して、より可撓性の硬化物を形成しやすく、さらにはより低粘度であるため、フィルム表面への接着剤のコーティング性に優れ、また、その他の構造のフェノキシ樹脂と比べて燃えにくく、半導体装置用接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムに必要な難燃化にも優れている。

【 0 0 1 4 】

また、本発明で用いられるビスフェノール F 型フェノキシ樹脂は、一般式 (1) で表されるものが、良好な電気的特性を得る上で好ましい。

【 0 0 1 5 】

【化 2】



【0016】

(R_1 は水素又は CH_3 、 R_2 は C_6H_{10} 、 C_8H_8 、 $C_{10}H_8$ のいずれかである。

)

近年の電子機器における信号伝搬の高速化、高周波数化に伴い、プリント配線回路における信号の伝搬遅延、電送損失及びクロストークも問題になってきている。信号の伝搬遅延は、プリント配線回路が接している絶縁層材料の比誘電率の平方根に比例し、クロストークは同じくプリント配線回路が接している絶縁体の静電容量に比例して発生しやすくなる。そしてこの静電容量も絶縁層材料の比誘電率に比例する。また電送損失は、誘電正接が大きいほど大きくなるため、プリント配線板の絶縁層材料には比誘電率、比誘電正接ともに小さいことが求められるようになってきている。一般式(1)で表されるビスフェノールF型フェノキシ樹脂は、半導体装置用接着剤組成物の吸水率を低く抑えることができるため、良好な電気的特性をも達成することができる。

【0017】

また、本発明で用いるビスフェノールF型フェノキシ樹脂は比誘電率 $\epsilon \leq 4$ (1 MHz)、比誘電正接 $\tan \delta \leq 0.03$ (1 MHz)の電気的特性を満たすものが好ましい。比誘電率 $\epsilon > 4$ (1 MHz)、比誘電正接 $\tan \delta > 0.03$ (1 MHz)のビスフェノールF型フェノキシ樹脂であると、半導体装置用接着剤組成物としての比誘電率を低く抑えることができない。また半導体装置用接着剤組成物としての電気的特性は、比誘電率 $\epsilon \leq 3.5$ (1 GHz)、比誘電正接 $\tan \delta \leq 0.07$ (1 GHz)であることが好ましい。

【0018】

また、ここで用いられるビスフェノールF型フェノキシ樹脂の重量平均分子量は50000以上、エポキシ当量は6000以上であることが接着剤膜の屈曲性、接着性、柔軟性の点からより好ましい。

【0019】

フェノキシ樹脂のエポキシ当量は、過塩素酸滴定法により求めることができる。また、必要に応じて、接着剤組成物としてビスフェノールA型フェノキシ樹脂/ビスフェノールF型フェノキシ樹脂の混合系にすることはとくに制限されるものではない。

【0020】

また、エポキシ樹脂、硬化剤、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂以外に、必要に応じてフェノール樹脂、硬化促進剤、エラストマーなどを添加することは特に制限されるものではない。たとえば、フェノール樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等の公知のフェノール樹脂がいずれも使用できる。たとえば、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、ニルフェノール、p-フェニルフェノール等のアルキル置換フェノール、テルペン、ジシクロペンタジエン等の環状アルキル変性フェノール、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基等のヘテロ原子を含む官能基を有するもの、ナフタレン、アントラセン等の骨格を有するもの、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾルシノール、ピロガロール等の多官能性フェノールメラミン変性又はトリアジン変性フェノール等の窒素含有フェノールからなる樹脂が挙げられる。

【0021】

また、硬化促進剤としては三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2-アルキル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-アルキルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の有機酸、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらを単独または2種以上混合して用いても良い。

【0022】

その他、エラストマー成分としては、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム（以下NBR-Cと称する）等の変性タイプを添加することができる。例えばNBR-Cの例として、アクリロニトリルとブタジエンを約10/90～50/50のモル比で共重合させた共重合ゴムの末端基をカルボキシル化したもの、あるいはアクリロニトリル、ブタジエンとアクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有重合性単量体の三元共重合ゴムなどが挙げられる。具体的なNBR-Cとしては、PNR-1H（日本合成ゴム（株）製）、“ニポール”1072J、“ニポール”DN612、“ニポール”DN631（以上日本ゼオン（株）製）、“ハイカー”CTBN（BFグッドリッチ社製）等があげられる。

【0023】

さらに上記成分以外に必要な応じて微粒子状の無機粒子剤を添加できる。微粒子状の無機粒子剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物等の金属水酸化物や、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、タルク等の金属酸化物、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄、等の金属微粒子、あるいはカーボンブラック、ガラスが挙げられるが、特に難燃性の点で水酸化アルミニウムが好ましい。またこれらを単独または2種以上混合して用いても良い。微粒子状の無機粒子剤平均粒子径は透明性と分散安定性を考慮すると、0.2～5 μm が好ましい。

【0024】

また、接着剤の特性を損なわない範囲で酸化防止剤、イオン捕捉剤、メラミン及びその誘導体、9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドやその誘導体と、1,4-ベンゾキノン、1,2-ベンゾキノン、トルキノン、1,4-ナフトキノン等が反応して得られる化合物や各種リン酸エステルなどのリン化合物、シリコン系化合物等の有機、無機成分を添加することは何ら制限されるものではない。

【0025】

本発明の接着剤シートは、少なくとも1層の有機絶縁性フィルム層と少なくとも1層の上記接着剤層から構成されるが、本発明でいう絶縁性フィルムとは、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート等のプラスチックからなる厚さ5～200 μm のフィルムであり、これらから選ばれる複数のフィルムを積層して用いても良い。また必要な応じて、加水分解、コロナ放電、低温プラズマ、物理的粗面化、易接着コーティング処理等の表面処理を施すことができる。

【0026】

また本発明の半導体装置用接着剤シートは、有機絶縁性フィルムが剥離可能な保護フィルム（離型フィルム）であってもよく、その材料は接着剤層及びそれを

用いた接着剤シートの形態を損なうことなく剥離できれば特に限定されない。たとえばシリコンあるいはフッ素化合物のコーティング処理を施したポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、およびこれらをラミネートした紙が挙げられる。その構成例としては、例えば、剥離可能なポリエステル保護フィルム（ $12.5 \sim 150 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ）／剥離可能なポリエステル保護フィルム（ $12.5 \sim 150 \mu\text{m}$ ）等が挙げられる。また、それぞれの保護フィルム層の接着剤層に対する剥離力を F_1 、 F_2 （ $F_1 > F_2$ ）としたとき、 $F_1 - F_2$ は好ましくは 5 N/m 以上、さらに好ましくは 10 N/m 以上が必要である。 $F_1 - F_2$ が 5 N/m より小さい場合は、剥離面がいずれの保護フィルム側になるかが安定せず、使用上問題となるので好ましくない。また、剥離力 F_1 、 F_2 はいずれも $1 \sim 200 \text{ N/m}$ 、好ましくは $3 \sim 150 \text{ N/m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 100 \text{ N/m}$ である。 1 N/m より小さい場合は保護フィルムの脱落が生じ、 200 N/m を越えると剥離が困難になり好ましくない。

【0027】

保護フィルムは、加工時に視認性が良いように顔料による着色が施されていても良い。これにより、先に剥離する側の保護フィルムが簡便に認識できるため、誤使用を避けることが出来る。

【0028】

また本発明の半導体装置用接着剤シートの例として、銅張りポリイミドフィルムに形成したパターン回路の保護層として使われるカバーレイフィルムやテープオートメーテッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープが挙げられる。本発明のカバーレイフィルムの主な構成としては、ポリイミドフィルムまたはアラミドフィルム等の有機絶縁性フィルム（ $12.5 \sim 125 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ）／剥離可能な保護フィルム（ $12.5 \sim 125 \mu\text{m}$ ）等が挙げられる。

【0029】

本発明の、接着剤層を介して有機絶縁性フィルムと銅箔を張り合わせた銅張りポリイミドフィルムの主な構成としては、例えば片面品：銅箔（ $9 \sim 35 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ）／ポリイミドフィルム（ $12.5 \sim 125 \mu\text{m}$ ）、

両面品：銅箔（ $9 \sim 35 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ）／ポリイミドフィルム（ $12.5 \sim 125 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ）／銅箔（ $9 \sim 35 \mu\text{m}$ ）等が挙げられる。また銅箔とは、一般的に圧延銅箔、電解銅箔等を用いることができるが、銅張りポリイミドフィルム、フレキシブルプリント配線基板、FPCの屈曲特性をより安定させる上で、圧延銅箔が好適である。

【0030】

また、テープオートメーティッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープとしては、剥離可能なポリエステル保護フィルム（ $12.5 \sim 150 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $5 \sim 200 \mu\text{m}$ ）／剥離可能なポリエステル保護フィルム（ $12.5 \sim 150 \mu\text{m}$ ）等を所定の規格幅（ $29.7 \sim 60.6 \text{mm}$ ）にスリットした接着剤シートを、幅 $35 \sim 70 \text{mm}$ の規格幅の絶縁性フィルムの中央部に $100 \sim 160^\circ\text{C}$ 、 10N/cm 、 5m/min の条件で熱ロールラミネートして作製されたもの等が例示される。

【0031】

次に、本発明の半導体装置用接着剤シート及び銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルム、テープオートメーティッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープの製造方法を例示して説明する。

（１）半導体装置用接着剤シートの作製：本発明の接着剤組成物を溶剤に溶解した塗料を、両面ともに離型処理を行ったポリエステルフィルム上に塗布、乾燥する。接着剤層の膜厚は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように塗布することが好ましい。乾燥条件は、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分である。溶剤は特に限定されないが、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系、メチルエチルケトン、メチルエチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン系、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、Nメチルピロドリン等の非プロトン系極性溶剤単独あるいは混合物が好適である。

【0032】

塗工、乾燥した接着剤層上にさらに高い離型性を有するポリエステルあるいはポリオレフィン系の保護フィルムをラミネートして、本発明の接着剤シートを得る。さらに接着剤厚みを増す場合は、接着剤シートを複数回積層すればよく、場

合によってはラミネート後に、例えば40～100℃で1～200時間程度エージングして硬化度を調整してもよい。

(2) 銅張りポリイミドフィルムの作製: MEK (メチルエチルケトン)、MIBK (メチルイソブチルケトン)、CB (クロロベンゼン)、BA (ベンジルアルコール) 等を溶媒とし、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機フィラー、難燃剤などを溶解して接着剤溶液を作製する。この接着剤をバーコータで、厚さ25 μ mのポリイミドフィルム (東レデュポン (株) 製”カプトン” 100V-P) に約10 μ mの乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ25 μ mのポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得る。その後、上記接着剤シートのポリエステルフィルムをはがして、1/2 ozの圧延銅箔の非光沢面に100℃、2.7 MPaでラミネートし、その後エアオープン中で、150℃×5時間の加熱を行い、銅張りポリイミドフィルムを作製する。両面銅張りポリイミドフィルムを作製する場合は、上記のように片面接着剤シートを作製した後、反対側の面に再度同様に接着剤を塗布し、両面接着剤シートを作製し、その両面に銅箔をラミネートすることで作製することができる。

(3) カバーレイフィルムの作製: (2) と同様の方法で調合した接着剤溶液を用いて、バーコータで、厚さ25 μ mのポリイミドフィルム (東レデュポン (株) 製”カプトン” 100V-P) に約30 μ mの乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ25 μ mのポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得る。その後、接着剤の浸みだし量が適正になるように50℃×20～50時間のエージングを施し、硬化度を調整することが一般的である。

(4) テープオートメティッドボンディング (TAB) 用接着剤付きテープ接着剤付きテープの作製: ポリイミド等の絶縁性フィルムに接着剤組成物溶液をコーティング法により塗工、乾燥した後所定の幅にスリットし、接着剤付きテープを得る。また、離型性を付与したポリエステルフィルム等の保護フィルム上に接着剤組成物溶液をコーティング法により塗工、乾燥した後、29.7～60.6 mmの規格幅にスリットした接着剤付きテープを、幅35～70 mmの規格幅の

絶縁性フィルムの中央部に100～160℃、10N/cm、5m/minの条件で熱ロールラミネートする方法でTAB用接着剤付きテープ形状として用いても良い。

【0033】

本発明の半導体装置用接着剤シート、カバーレイフィルム、銅張りポリイミドフィルムの用途は、例えば銅張りポリイミドフィルム及びカバーレイフィルムからなるフレキシブルプリント回路基板だけでなく、それら複数のフレキシブルプリント回路基板を接着剤シートを用いた重ね合わせた多層銅張りポリイミドフィルム回路基板や、リジッド積層板とフレキシブルプリント回路基板を接着剤シート等を用いて積層し混合形態としたフレックスリジッド回路基板、さらにはTAB用基板、各種パッケージ用途(CSP、BGA)などに用いられる。尚、TAB用基板の製造方法及び一般的な半導体接続用回路基板の基板は以下の通りである。

【0034】

(5) TAB用基板の製造方法例

上記(4)の接着剤付きテープサンプルに3～35μmの電解または圧延銅箔を、110～180℃、30N/cm、1m/minの条件でラミネートする。必要に応じてエアオープン中で、80～300℃、1～24時間段階的加熱硬化処理を行ない、TAB用基板を作製する。この際に、銅箔張り合わせ前に接着剤付きテープサンプルにデバイス孔およびハンダボール孔を穿孔しても良い。

【0035】

(6) 半導体接続用回路基板の製造方法例

上記(2)、(5)で得られた銅張りポリイミドフィルム、TAB用基板の銅箔面に常法によりフォトリソ膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解金メッキ、ソルダーレジスト膜形成を行ない、半導体接続用回路基板を作製する。

【0036】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例の説明に入る前に銅張りポリイミドフィルム・カバー

レイフィルムの各特性の評価方法について述べる。

【 0 0 3 7 】

(1) 各特性の評価方法

A. 剥離強度 (ピール)

銅張りポリイミドフィルム及び $35\mu\text{m}$ の電解銅箔 (日鉱グールド・フォイル (株) 製、J T C 銅箔) の光沢面に、カバーレイフィルムを $160^{\circ}\text{C} \times 30\text{分} \times 4\text{MPa}$ の条件でプレスし、J I S - C 6 4 8 1 に準拠して行った。

【 0 0 3 8 】

<銅張りポリイミドフィルムの剥離強度>

銅張りポリイミドフィルムにエッチングにより 2mm 幅の銅箔パターンを作製し、テンシロン (オリエンテック (株) 製、U T M - 1 1 - 5 H R 型) を用いて 2mm 幅の銅箔を 90° 方向に引き剥がした場合の強度を測定する (引張速度: 50mm/分)。

【 0 0 3 9 】

<カバーレイフィルムの剥離強度>

カバーレイフィルムのポリイミド表面に 2mm 幅の切れ込みを入れ、テンシロン (オリエンテック (株) 製、U T M - 1 1 - 5 H R 型) を用いて 2mm 幅のポリイミドを 90° 方向に引き剥がした場合の強度を測定する (引張速度: 50mm/分)。

【 0 0 4 0 】

B. 半田耐熱性

J I S - C 6 4 8 1 に準拠した方法で行なった。銅張りポリイミドフィルム及びカバーレイフィルムを 20mm 角にカットし、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ の雰囲気下で 24 時間調湿した後、すみやかに所定の温度の半田浴上に 30 秒間浮かべ、ポリイミドフィルムの膨れおよび剥がれのしない最高温度を測定した。

【 0 0 4 1 】

C. しゅう動屈曲特性

銅張りポリイミドフィルムを用いて J I S C 6 4 7 1 で開示される耐屈曲試験試料のパターンを作製し、これにカバーレイフィルムを $160^{\circ}\text{C} \times 30\text{分} \times 4$

MPaでプレス接着し最終試験試料を作製した。これを用いて、FPC高速屈曲試験器（信越エンジニアリング（株）製）にて、振動数1500cpm、ストローク20mm、曲率2.5mmRに設定し、カバーレイフィルム面側を外側にして取り付けしたサンプルの80℃各雰囲気温度下での抵抗値変化を測定し、抵抗が20%以上に上昇する回数を屈曲回数とした。

【0042】

D. カール

カバーレイフィルム：150mm角のカバーレイフィルムから離型フィルムを剥がした後、四隅が浮くようにして平板上に置き、平板からの最大距離を測定する。

【0043】

銅張りポリイミドフィルム：150mm角の片面銅張りポリイミドから銅箔を全面エッチングした後、150℃×1hrオーブンに投入後、四隅が浮くようにして平板上に置き、常温放置での平板からの最大距離を測定する。

【0044】

E. 半導体接着剤層の比誘電率・誘電正接

(1) LCRメーターによるブリッジ法により測定した。

<測定装置>

- ・ Precision LCR meter HP4284A（アジレント・テクノロジー（株）製）
- ・ 測定用電極 SE-70（安藤電気（株）製）

<測定条件>

- ・ 試料の形状 約20mm×20mm
- ・ 電極の形状 主電極、対電極ともすず箱 8mmφ使用
- ・ 前処理 22±1℃／60±5%RH／90時間の常態調整
- ・ 測定周波数 1GHz
- ・ 測定温度 22℃／60%RH。

【0045】

実施例1

ビスフェノールF型フェノキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、42

56H40)、臭素化エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、Ep5050)、硬化剤(ジャパンエポキシレジン(株)製ジシアンジアミド、DICY7)、硬化促進剤(ジャパンエポキシレジン(株)製EMI24)を表1の組成比(単位:固形分重量部)となるように加え、MIBKまたはMEKを加えて1Pa・s以下に調整した後、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤をバーコータで、厚さ25μmのポリイミドフィルム(東レデュポン(株)製”カプトン”100V-P)に約10μmの乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ25μmのポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。同作業をもう一度繰り返すことによって得た両面銅張りポリイミドフィルム用接着剤シートに、1/2ozの圧延銅箔(日鉱ゲールド・フォイル(株)製、JTC箔)の非光沢面を合わせるようにラミネートし、銅張りポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を用いて、バーコータで、厚さ25μmのポリイミドフィルム(東レデュポン(株)製”カプトン”100V-P)に約30μmの乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ25μmのポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。各特性を表1に示す。また高温高屈曲特性は両サンプルを組み合わせて作製したサンプルを用いて測定した。

【0046】

実施例2～4および比較例1～2

実施例1と同じ方法を用いて、それぞれ表1に示した原料および組成比(単位:固形分重量部)で調合した接着剤を用い、銅張りポリイミドフィルムとカバーレイフィルムを作製した。特性を表1に示す。

【0047】

表1の2～4の実施例及び比較例1～2から本発明により得られる銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムは、良好な高温屈曲特性を有しかつ高接着性、高半田耐熱性、柔軟性に優れることがわかる。

【0048】

なお表1において、

Ep 834 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

エピクロン 830 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

Ep 5050 : 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

153-60T : 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

4256H40 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

EXA-192 : ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

YP 40 : ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (東都化成 (株) 製)

PNR-1H : カルボキシル化 NBR (日本合成ゴム (製))

H421 : 水酸化アルミニウム

DICY7 : ジシアンジアミド (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

EMI 24 : 2 エチル 4 メチルイミダゾール (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

【 0049 】

【表 1】

表 1

| 接 着 剤 (組 成) | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|----------------|
| 特 性 | エポキシ樹脂 | 20 (Ep5050) | 20 (IL [®] 830) | 20 (Ep834) | 18 (IL [®] 830) | 20 (153-60T) | 20 (Ep5050) |
| | フェノキシ樹脂 | 40 (4256H40) | 40 (4256H40) | 40 (4256H40) | 40 (4256H40) | 40 (EXA-192) | 40 (YP40) |
| | カルボキシ化NBR | - | - | 5 (PNR-1H) | - | - | 5 (PNR-1H) |
| | 無機フィラー | - | 3 (H421) | - | - | 3 (H421) | - |
| | 硬化剤 | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) |
| | 硬化促進剤 | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) |
| | CCLとCLの接着剤 | 同一 | 同一 | 同一 | 同一 | 同一 | 同一 |
| | ピール (N/cm、25℃) | 10 | 11 | 10 | 10 | 5 | 4 |
| | CL | ≥15 | ≥15 | ≥15 | ≥15 | 3 | 4 |
| | 半田耐熱性(℃) | 250 | 250 | 250 | 260 | 220 | 210 |
| 特性 | CL | 240 | 240 | 240 | 250 | 210 | 210 |
| | CCL | 6 | 8 | 4 | 10 | 30 | 42 |
| | カール(mm) | 6 | 5 | 6 | 10 | 20 | 22 |
| 屈曲回数 (×万回、80℃) | | ≥1000 | ≥1000 | ≥1000 | ≥1000 | ≥1000 | ≥1000 |

単位: 固形分濃度(重量部)

【0050】

実施例 5

ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、YL 6954BH30）、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（大日本インキ（株）製、エピクロン 830）、硬化剤（ジャパンエポキシレジン（株）製ジシアンジアミド、DICY7）、硬化促進剤（ジャパンエポキシレジン（株）製 EMI24）を表 1 の組成比（単位：固形分重量部）となるように加え、MIBK または MEK を加えて 1 Pa・s 以下に調整した後、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤をバーコータで、厚さ 25 μm のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 10 μm の乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で 5 分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 25 μm のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。同作業をもう一度繰り返すことによって得た両面銅張りポリイミドフィルム用接着剤シートに、1/2 oz の圧延銅箔（日鉱グールド・フォイル（株）製、JTC 箔）の非光沢面を合わせるようにラミネートし、銅張りポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を用いて、バーコータで、厚さ 25 μm のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 30 μm の乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で 5 分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 25 μm のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。

【0051】

各特性を表 2 に示す。また高温高屈曲特性は両サンプルを組み合わせて作製したサンプルを用いて測定した。また、接着剤膜の比誘電率、誘電正接を測定したところ、比誘電率 = 3.15、誘電正接 = 0.19 と良好な結果であった。

【0052】

実施例 6～7

実施例 5 と同一の方法で、それぞれ表 1 に示した原料および組成比（単位：固形分重量部）で調合した接着剤を用い銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを作製した。特性を表 2 に示す。

【0053】

表 2 の実施例から本発明により得られる銅張りポリイミドフィルム、カバーレ

ィフィルムは、良好な高温屈曲特性を有しかつ電気的特性に優れることがわかる。

【0054】

なお表2において、

YL6953BH30:ビスフェノールF型フェノキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、比誘電率(1MHz)=3.75、比誘電正接(1MHz)=0.024)

YL6954BH30:ビスフェノールF型フェノキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、比誘電率(1MHz)=4、比誘電正接(1MHz)=0.026)

YL6974BH30:ビスフェノールF型フェノキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、比誘電率(1MHz)=3.8、比誘電正接(1MHz)=0.025)であり、その他は表1と同じである。

【0055】

【表2】

表2

| | | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 |
|-------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 接着剤 (組成) | エポキシ樹脂 | 20 (Ep830) | 15 (Ep5050) | 20 (Ep834) |
| | フェノキシ樹脂 | 40 (YL6953BH30) | 40 (YL6954BH30) | 40 (YL6974BH30) |
| | 硬化剤 | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) | 1 (DICY7) |
| | 硬化促進剤 | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) | 0.2 (EMI24) |
| | CCLとCLの接着剤 | 同一 | 同一 | 同一 |
| 特性 | 接着剤の比誘電率 (1MHz) | 3.15 | 3.2 | 3.2 |
| | 接着剤の比誘電正接 (1MHz) | 0.06 | 0.017 | 0.025 |
| | 屈曲回数 (×万回、80℃) | ≥1000 | ≥1000 | ≥1000 |

単位:固形分濃度(重量部)

【0056】

【発明の効果】

高温環境下で良好な屈曲特性を有すると同時に、常温領域での高接着力、高半田耐熱、高柔軟性を同時に満足する半導体装置用接着剤組成物並びにそれを用いた接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着剤層の常温～100℃における高弾性率化、FPC材料における金属銅箔部分の常温での接着力、半田耐熱性、柔軟性の低下を抑制できるカバーレイフィルムや半導体装置用接着剤シート等を供給する。

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 5 3 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社